



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 03 351 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 03 351.9  
㉑ Anmeldetag: 6. 2. 92  
㉒ Offenlegungstag: 12. 8. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 C 5/05  
C 07 C 11/107  
C 07 C 11/02  
C 07 C 13/36  
B 01 J 23/44  
// C 08 F 10/00

DE 42 03 351 A 1

㉔ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:  
Behr, Arno, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Schmidke,  
Heiko, 4010 Hilden, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von Olefinen

- ㉗ Olefine lassen sich herstellen, indem man lineare oder verzweigte, cyclische oder offenkettige Diolefine bei Temperaturen von 0 bis 150° C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 hPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend
- a) ein Palladiumsalz und
  - b) einen Aktivator
- sowie gegebenenfalls
- c) eine Base zur Neutralisation der bei der Reduktion des Palladiumsalzes gebildeten Säure und/oder
  - d) Wasser und/oder ein inertes, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel
- mit Wasserstoff hydriert.

DE 42 03 351 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch selektive Hydrierung von Diolefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das ein Palladiumsalz, einen Aktivator sowie gegebenenfalls eine Base, Wasser und/oder ein Lösungsmittel enthält.

## Stand der Technik

Olefine zählen zu meistverwendeten Rohstoffen der chemischen Industrie und dienen beispielsweise zur Herstellung von Polymeren und Tensiden. Olefine mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen werden bevorzugt über den Weg der Naphtha-Pyrolyse gewonnen, während man zur Herstellung langkettiger bzw. cyclischer Olefine z. B. Ethylen, Propylen oder Butadien oligomerisiert. Spezielle verzweigte Olefine können schließlich aus einer Reihe von Naturstoffen (z. B. Terpene, Isoprenoide) isoliert werden.

Die genannten Herstellungsverfahren weisen jedoch insgesamt den Nachteil auf, daß sie nur in den seltensten Fällen zu den Endprodukten in der gewünschten Reinheit führen. In der Regel werden vielmehr technische Olefingemische erhalten, die sich nicht nur in ihrer Kohlenstoffzahl unterscheiden, sondern daneben auch höher ungesättigte Verbindungen, insbesondere Diolefine enthalten. So fällt beispielsweise bei der Naphthapyrolyse 1,3-Butadien, Isopren und (Di-)cyclopentadien an, das Primärprodukt der Dimerisierung von Butadien ist Cyclo-octadien und auch die meisten Terpene, wie beispielsweise das Limonen, enthalten zwei Doppelbindungen. Zur Herstellung von reinen Olefinen besteht demnach ein nachhaltiges Interesse an Verfahren, die es erlauben, Diolefine unter Erhalt einer Doppelbindung selektiv zu hydrieren.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, Katalysatoren zu entwickeln, die für diese Aufgabe hinreichend geeignet sind. In der Technik wird bisher meist mit heterogenen Nickel- oder Palladiumkatalysatoren, beispielsweise mit den Systemen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/ Aktivkohle oder Pd/CaCO<sub>3</sub> (Chem. Eng. Comm., Vol. 83, 31 (1989)), bei hohen Temperaturen im Bereich von 120 bis 180°C gearbeitet. Bei Verfahren mit Wasserstoffdurchfluß werden Drücke bis zu 3 bar angewendet; bei "dead-end"-Verfahren arbeitet man mit Drücken im Bereich von 1 bis 3 MPa (10 bis 30 bar). Diese Verfahren verlaufen jedoch wenig selektiv im Hinblick auf die gebildeten Olefine; sie liefern vielmehr technische Schnitte mit erheblichen Mengen an gesättigten Anteilen, die bei vielen technischen Anwendungen stören bzw. unter großem Aufwand entfernt werden müssen.

Die Aufgabe des Verfahrens bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen bereitzustellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch katalytische Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, das sich dadurch auszeichnet, daß man lineare oder verzweigte, cyclische oder offenkettige Diolefine bei Temperaturen von 0 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 hPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend

- a) ein Palladiumsalz und
- b) einen Aktivator, sowie gegebenenfalls
- c) eine Base zur Neutralisation der bei der Reduktion des Palladiumsalzes gebildeten Säure und/oder
- d) Wasser und/oder inerte, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, mit Wasserstoff hydriert.

Das Verfahren der Erfindung kann bei Raumtemperatur und bei Wasserstoff-Normaldruck durchgeführt werden, zeichnet sich durch geringe Katalysatormengen und kurze Reaktionszeiten aus und führt selektiv zu Olefinen unter Vermeidung der Bildung vollständig gesättigter Produkte. Das Verfahren der Erfindung kann in üblichen Rührreaktoren durchgeführt werden, wobei nach der Reaktion eine einfache Abtrennung des Katalysators durch Phasentrennung möglich ist; damit kann der Katalysator problemlos wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden. Der Katalysator ist resistent gegenüber vielen Katalysatorgiften, so daß Diolefine unterschiedlichster Qualität in die Hydrierung eingesetzt werden können.

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren kommen Diolefine in Betracht, die 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. Typische Beispiele sind:

## a) Nichtcyclische, nichtkonjugierte Diolefine:

1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,4-Pentadien, 1,7-Octadien.

## b) Nichtcyclische, konjugierte Diolefine:

1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, Isopren.

## c) Cyclische, nichtkonjugierte Diolefine:

1,4-Cyclooctadien, 1,5-Cyclooctadien, gamma-Terpinen, Terpinolen, Limonen, Dipenten, Dicyclopentadien, Norbornadien.

## d) Cyclische, konjugierte Diolefine:

Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, alpha-Terpinen, alpha-Phellandren, beta-Phellandren. Neben reinen Diolefinen können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch substituierte Diolefine wie beispielsweise Sorbinsäure selektiv hydriert werden.

Als Palladiumsalze können in dem Verfahren der Erfindung z. B. Halogenide, Pseudohalogenide, Acetate, Acetylacetonate sowie andere, in der Katalysatechnik übliche weitere Salze und Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Palladiumdichlorid, das zur Bildung von Komplexen mit in dem Reaktionssystem verbesserter Löslichkeit zusammen mit Alkalimetallhalogeniden eingesetzt werden kann, wobei sich z. B. mit NaCl ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  ausbildet.

Üblicherweise wird das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem vor der Zugabe der Olefine durch Reduktion mit Wasserstoff in eine aktivierte Form überführt. Es ist jedoch auch möglich, die Aktivierung in Anwesenheit der Olefine vorzunehmen.

Als Aktivatoren kommen beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril und/oder Tetramethylharnstoff in Betracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können als Aktivatoren Kohlensäureester eingesetzt werden, die der Formel (I),



in der  $\text{R}^1$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1$  steht, und/oder der Formel (II) entsprechen,



in der  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat. Sowohl bei den offenkettigen als auch den cyclischen Kohlensäureestern handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie zugänglich sind.

Die den Katalysatorsystemen zuzusetzenden Basen dienen lediglich zur Neutralisation der bei der Katalysatoraktivierung mit Wasserstoff gebildeten Säuren und werden im allgemeinen in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die zu erwartende Säuremenge, eingesetzt. Geeignete Basen sind z. B. Oxide, Hydroxide oder Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen, insbesondere Natriumcarbonat, in Substanz oder auch in wäßriger Lösung.

Die Menge des gegebenenfalls dem Katalysatorsystem zuzusetzenden Wassers ist nicht kritisch. Ein größerer Wasseranteil kann erwünscht sein, wenn sich das Reaktionssystem unmittelbar nach der Hydrierung in ein Zweiphasensystem mit dem hydrierten Produkt in der einen Phase auftrennen soll. Besonders vorteilhaft ist z. B. 1,2-Propylencarbonat mit 0,1 bis 1 Vol.-Teil Wasser.

Die in dem Verfahren der Erfindung gegebenenfalls einzusetzenden Inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel nehmen keinen Einfluß auf die Hydrierungsreaktion, sondern dienen zur Ausbildung eines Zweiphasensystems in dem Reaktionsgemisch, das die Abtrennung der Reaktionsprodukte nach Beendigung der Hydrierung erleichtert. Zweckmäßigerweise verwendet man hierfür destillativ leicht abtrennbare Lösemittel, z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt sich von den gebildeten Hydrierprodukten deutlich unterscheidet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt man das Palladiumsalz und die Fettsäuren oder deren Derivate in molaren Verhältnissen im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 20 000, insbesondere von 1 : 1000 bis 1 : 5000, ein.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man das Palladiumsalz und den Aktivator in molaren Verhältnissen von mindestens 1 : 10 ein, wobei jedoch ein beliebiger Überschuß des Aktivators möglich ist, der gleichzeitig als Lösemittel des Einsatzstoffes dienen kann. Technisch bevorzugt ist ein molares Verhältnis von Palladiumsalz zu Aktivator im Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 100 000.

Das Verfahren der Erfindung ist bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchführbar; technisch bevorzugt ist der Temperaturbereich von 10 bis 60, insbesondere 15 bis 30°C.

Die Reaktionszeit, die für das Verfahren der Erfindung erforderlich ist, ist abhängig vom Einsatzstoff, von der verfahrenstechnischen Durchführung und der Größe des Reaktionsansatzes und liegt üblicherweise zwischen 5 min und 16 h, insbesondere zwischen 10 und 120 min. Grundsätzlich wird in dem Verfahren der Erfindung dem Reaktionssystem solange Wasserstoff angeboten, bis die theoretisch berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen worden ist.

Der Hydrierungsdruck im Verfahren der Erfindung liegt in dem Bereich zwischen einem leicht unteratmosphärischen und einem leicht überatmosphärischen Druck. Besonders bevorzugt ist ein Druckbereich von 800 bis 1500 hPa. Unter apparativen Gesichtspunkten ist selbstverständlich der Umgebungsdruck zu bevorzugen.

Das Verfahren der Erfindung kann in Apparaturen aus nahezu beliebigen Werkstoffen durchgeführt werden. Bevorzugt sind Apparaturen, die ein intensives Rühren der Reaktionsgemische gestatten. Wegen der Arbeitsmöglichkeit bei Normaldruck sind Glasapparaturen technisch vorteilhaft.

Eine typische Laborapparatur zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung umfaßt einen 500-ml-Vierhals-Glasreaktor mit Einfüllöffnung, Thermometer, Rührer und Rückflußkühler. Als Rührer finden beliebige Laborrührer Verwendung; besonders bevorzugt sind Flügelrührer oder Propellerrührer. Die bevorzugte Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers liegt bei 400 bis 1200 Umdrehungen pro min, insbesondere bei 700 bis 900 U/min. Der Auslaß des Rückflußkühlers kann mit einer Meßbürette mit Druckausgleich verbunden werden, in der die benötigte Wasserstoffmenge vorgelegt ist. Über einen Dreiwegehahn kann die Apparatur evakuiert und mit Wasserstoff oder Stickstoff bzw. Argon befüllt werden. Die Meßbürette wird mit Wasserstoff gefüllt. Der Reaktor kann, falls erforderlich, mit Hilfe eines Öl- oder Wasserbades thermostatisiert werden.

Als typische Technikumsapparatur kann z. B. ein 60-l-Rührreaktor mit Anschlüssen für Wasserstoff, Stickstoff, Vakuum, Flüssigkeitszugabe, Sicherheitsventil, Thermostutzen, Rührung und Bodenablaßventil eingesetzt werden. Der Wasserstoff wird für eine optimale Verteilung im Reaktor unterhalb des untersten Rührelementes über eine Ringdüse im Reaktor verteilt. Die Rührung kann mit Intermig-Rührelementen und bei einer Rührerdrehzahl von 50 bis 500 U/min, insbesondere 350 bis 450 U/min, erfolgen. Eine eventuelle Thermostatisierung erfolgt über einen Doppelmantel des Reaktors. Die Wasserstoffzufuhr ist mit Druck- und Durchflußregelgeräten ausgerüstet, die eine Integration der zugeführten Wasserstoffmenge ermöglichen. Diese Wasserstoffintegration dient zur Ermittlung des Reaktionsendes. Der beschriebene Rührreaktor dient sowohl zum Ansetzen der Katalysatorlösung, zu seiner Aktivierung durch Reduzierung mit Wasserstoff, zur Durchführung der Reaktion und zur Phasenseparation nach der Reaktion. Über das Bodenablaßventil können die Katalysatorphase und die Produktphase in unterschiedliche Auffangbehälter abgelassen werden. Die Katalysatorphase kann, falls erforderlich, über eine Rohrleitung für den nächsten Reaktionsansatz in den Rührreaktor rezirkuliert werden.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Olefine weisen Monoolefingehalte von mindestens 85, vorzugsweise mindestens 95% auf. Sie eignen sich beispielsweise als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyolefinen und Waschmitteltensiden.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiel 1:

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 5 g (0,061 mol) cis-1,4-Hexadien vorgelegt und in 5 g Dimethylformamid gelöst. Der Reaktionsmischung wurde ein kolloidaler Palladiumkatalysator zugesetzt, der in situ durch Reduktion von 4,17 mg Palladiumdichlorid mit Wasserstoff in Gegenwart von 2,8 mg Natriumchlorid und 13,5 mg kristallwasserhaltigem Natriumcarbonat hergestellt wurde. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Wasserstoffbürette verbunden, die die berechnete Menge Wasserstoff für die Hydrierung einer Doppelbindung enthielt. Bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und unter intensivem Rühren wurde der angebotene Wasserstoff innerhalb von 90 min vollständig aufgenommen.

#### Zusammensetzung des Produktes:

Hexen-Isomere : 86,1 Gew.-%,  
Hexan : 1,1 Gew.-%,  
Hexadien-Isomere : 12,8 Gew.-%.

#### Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 3,65 g (0,044 mol) cis-1,4-Hexadien, 5 g 1,2-Propylencarbonat als Aktivator/Lösemittel und einem kolloidalen Palladiumkatalysator aus 4,17 mg Palladiumdichlorid wiederholt; die Reaktionszeit betrug 80 min.

## Zusammensetzung des Produktes:

Hexen-Isomere : 85,0 Gew.-%,  
 Hexan : 2,0 Gew.-%,  
 Hexadien-Isomere : 13,0 Gew.-%.

5

## Beispiel 3:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 4 g (0,03 mol) Dicyclopentadien und 8 g 1,2-Propylencarbonat als Aktivator/Lösungsmittel wiederholt. Der kolloidale Katalysator wurde aus 2,7 mg Palladiumdichlorid, 1,76 mg Natriumchlorid und 8,64 mg kristallwasserhaltigem Natriumcarbonat hergestellt. Die Reaktionszeit betrug 110 min.

10

## Zusammensetzung des Produktes:

Dicyclopenten-Isomere : 92,0 Gew.-%,  
 Dicyclopentan : 3,0 Gew.-%,  
 Dicyclopentadien : 5,0 Gew.-%.

15

## Beispiel 4:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 4 g (0,036 mol) 1,3-Cyclooctadien in 8 g 1,2-Propylencarbonat und einem kolloidalen Palladiumkatalysator aus 2,7 mg Palladiumdichlorid wiederholt. Die Reaktionszeit betrug 140 min.

20

## Zusammensetzung des Produktes:

Cyclocten : 98,0 Gew.-%,  
 Cycloctan : 3,0 Gew.-%,  
 1,3-Cyclooctadien : 2,0 Gew.-%.

25

## Beispiel 5:

Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 4 g (0,036 mol) 1,5-Cyclooctadien in 8 g 1,2-Propylencarbonat und eines kolloidalen Palladiumkatalysators aus 2,7 mg Palladiumdichlorid, 1,76 mg Natriumchlorid und 8,64 mg kristallwasserhaltigem Natriumcarbonat wiederholt. Die Reaktionszeit betrug 16 h.

30

## Zusammensetzung des Produktes:

Cyclocten : 96,0 Gew.-%,  
 Cycloctan : 3,0 Gew.-%,  
 1,5-Cyclooctadien : 1,0 Gew.-%.

35

40

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch katalytische Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man lineare oder verzweigte, cyclische oder offenkettige Diolefine bei Temperaturen von 0 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 hPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend
  - a) ein Palladiumsalz und
  - b) einen Aktivator sowie gegebenenfalls
  - c) eine Base zur Neutralisation der bei der Reduktion des Palladiumsalzes gebildeten Säure und/oder
  - d) Wasser und/oder ein inertes, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, mit Wasserstoff hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diolefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Palladiumsalze Halogenide, Pseudohalogenide, Acetate und/oder Acetylacetonate des zweiwertigen Palladiums einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatoren Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril und/oder Tetramethylharnstoff einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatoren Kohlensäureester der Formel (I),

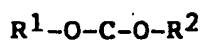
45

50

55

60

O



(I)

65

in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder R<sup>1</sup> steht, und/oder

der Formel (II) einsetzt



(I)

in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Palladiumsalz und die Diolefine im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 1 : 20 000 einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Palladiumsalz und den Aktivator im molaren Verhältnis von mindestens 1 : 10 einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 10 bis 60°C durchführt.

XP-002372180

(C) WPI / DERWENT

AN - 1980-67469C [38]

CPY - FIRE-R

- FIRE-R

DC - K01 P35

FS - CPI;GMPI

IC - A62D1/00

IN - BARATOV A N; KOSHMAROV Y U A; MYSHAK Y U A

MC - K01-A

PA - (FIRE-R) FIRE PREV FIGHT RES

- (FIRE-R) FIRE-FIGHT TECHNOL

PN - SU715092 A 19800218 DW198038 000pp

PR - SU19782655263 19780811

XIC - A62D-001/00

AB - SU-715092 Fire-fighting compsn. for extinguishing fires of hydrocarbon and other material comprises (in wt.%): bromofluoro-substd. hydrocarbon 10-15, N2 35-40 and water the balance.

- The compsn. provides highly effective extinguishing action.

- The compsn. is pref. applied to the fire in the form of a fine liq. dispersion in an N2 stream.

IW - FIRE FIGHTING LIQUID GAS DISPERSE COMPRISE BROMO FLUORO HYDROCARBON WATER NITROGEN GAS

IKW - FIRE FIGHTING LIQUID GAS DISPERSE COMPRISE BROMO FLUORO HYDROCARBON WATER NITROGEN GAS

INW - BARATOV A N; KOSHMAROV Y U A; MYSHAK Y U A

NC - 001

OPD - 1978-08-11

ORD - 1980-02-18

PAW - (FIRE-R) FIRE PREV FIGHT RES

- (FIRE-R) FIRE-FIGHT TECHNOL

TI - Fire-fighting liquid-gas dispersion - comprises bromo-fluoro-hydrocarbon, water and nitrogen gas

EV979440037